



1932 — 1982

《中国化学五十年》编辑委员会 编

中国化学五十年

科学出版社

中国化学五十年

1932—1982

中国化学会《中国化学五十年》编辑委员会 编

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书是为纪念中国化学会成立五十周年而组织编写的。它是我国五十年来化学研究工作与进展的历史性总结。全书分无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学、放射化学、化学教育、环境化学等八章。各章分别由中国化学会各化学学科专业委员会主任委员戴安邦、汪猷、吴学周、梁树权、王葆仁、杨承宗、陈光旭等教授主编，由53位著名学者和专家分别执笔。全书既总结了化学各个分支学科领域自三十年代至建国后十年的发展概况，又较详细地综述了近二十多年来的进展和研究工作，并展望了今后发展动向。

本书是各大专院校、研究单位及广大化学工作者必备的参考书。

中 国 化 学 五 十 年

1932—1982

中国化学会《中国化学五十年》编辑委员会 编

责任编辑 杨淑兰 操时杰
郑飞勇 陆晓明

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年11月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1985年11月第一次印刷 印张：22 1/2 插页：2
印数：0001—5,350 字数：520,000

统一书号：13031·3035

本社书号：4804·13—4

定价：6.30 元

中 国 化 学 会
《中国化学五十年》编辑委员会

杨石先

柳大纲

卢嘉锡

唐敖庆

汪 猷

戴安邦

吴学周

梁树权

王葆仁

杨承宗

陈光旭

序 言

中国化学会为纪念建会五十周年，组织编写了这部著作，作为我国五十年来化学研究与进展的历史性总结。

我国化学科学研究的开展，与中国化学会的成立有着密切的联系。中国化学会成立以前，我国只有极少数单位和学校的个别化学工作者进行科学研究工作。1932年，正当我们国家和民族处于危难时刻，从国外留学归来的爱国化学家，为报国效民，为发展我国化学科学教育事业，组织起来，创立了中国化学会。他们在开展化学教育、化学名词审定等学术活动的同时，还结合国防和工业建设的需要开展了学术活动，并创办了化学学术刊物。从此，各科研单位、高等院校逐步开展了化学研究工作，许多前辈化学家进行了开拓性工作。即使在条件异常艰苦的抗战期间，化学研究也从未间断。

新中国成立后，科学研究受到党和政府的重视，我国化学研究工作得到迅速发展，改变了基础薄弱、水平落后的局面，逐步形成了适应我国社会主义建设发展的新体系，建立了各种专业的研究部门，培养了一大批化学专家，组成了一支化学科研队伍，在一些领域逐步接近和进入世界先进水平。三十多年来，化学科研工作基础理论和应用技术方面硕果累累，为农业、轻工、食品、纺织、能源、材料、环保、医药等工业以及计算机、激光、空间、遗传工程等尖端技术的发展作出了巨大贡献。我国化学发展的进程是曲折的，但成就是可喜的。回顾过去，将激励我们开拓更加美好的未来。为此，在中国化学会第二十届理事会杨石先理事长的倡议下，中国化学会常务理事会于1980年决定，由各化学学科专业委员会组织中国科学院、各高等院校、产业部门等化学工作者，在广泛调研的基础上撰写各化学学科领域近五十年来发展与成就，汇集成这本《中国化学五十年》。

《中国化学五十年》编辑委员会由中国化学会理事长杨石先任主任委员，副理事长柳大纲、卢嘉锡、唐敖庆、汪猷任副主任委员，无机化学专业委员会主任委员戴安邦、有机化学专业委员会主任委员汪猷、物理化学专业委员会主任委员吴学周、分析化学专业委员会主任委员梁树权、高分子化学专业委员会主任委员王葆仁、核化学与放射化学专业委员会主任委员杨承宗、化学教育工作委员会主任委员陈光旭，分别任无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学、放射化学、化学教育各章的主编。此外，中国科学院环境化学研究所所长刘静宜等为本书撰写了“中国环境化学的进展”专文，也一并收入。全书共分八章，由五十三位专家执笔。在编辑委员会副主任委员柳大纲主持下，将各章作了汇集整理。由于各章所包括的分支学科实际内容既不相同，份量也不平衡，又分别由一位或几位作者执笔，因此写的格调不甚一致，个别内容由于学科交叉而有所重复，为保持学科的完整编者未加改动。

关于我国的化学研究与进展，曾有过两次总结。一次是为纪念中国化学会成立十周年（中国化学会十周年纪念刊，化学，8，1944），一次是为庆祝建国十周年（《十年来的中国科学》，科学出版社，1959）。本书着重综述了近二十多年来，截至1981年前

• i •

的研究工作。我国化学各领域研究工作数量庞大，分散记载于各类文献资料中，本书参考文献摘自作者所能查阅到的国内公开的刊物与有关学术会议资料，难免有不少疏漏欠妥之处，诚恳希望专家、读者予以指正。本书初稿完成于1982年，以后又经作者反复修改、补充。书稿的组织及文字整理工作，由中国化学会张蕴珍、许菊、方智、朱冀涛等同志协助进行。本书曾得到国家科委、中国科学院、冶金工业部、地质矿产部、石油工业部、化学工业部、核工业部、城乡建设环境保护部以及各高等院校、研究所等许多部门、单位和个人的热情支持与认真审阅，并得到科学出版社和中国科学院开封印刷厂的大力协助，加快印刷出版。谨在此致以诚挚的谢意。

当前我国正处于经济体制改革和技术革命的新时期，希望本书的出版将能激励广大化学界人士在前人研究工作的基础上，不断地有所前进，有所创造，为四化建设作出更大贡献，使我国化学研究跻于世界先进科学之列。

中国化学会《中国化学五十年》编辑委员会

目 录

第一章 五十年来的中国无机化学戴安邦 主编	
前 言.....	(1)
一、无机合成.....	(1)
二、主族和副族元素.....	(6)
三、稀土化学.....	(11)
四、同位素化学.....	(19)
五、配位化学.....	(23)
六、物理无机化学.....	(32)
七、盐湖化学.....	(37)
今后展望.....	(43)
第二章 五十年来的中国有机化学汪 猷 主编	
前 言.....	(46)
一、天然有机化学.....	(47)
二、有机合成化学.....	(59)
三、元素有机化合物化学.....	(69)
四、有机化学分析.....	(79)
五、物理有机化学.....	(87)
六、有机地球化学.....	(95)
第三章 五十年来的中国物理化学吴学周 主编	
前 言.....	(96)
一、热化学、热力学及溶液理论.....	(97)
二、胶体化学和表面化学.....	(110)
三、催化作用和化学动力学.....	(123)
四、电化学.....	(142)
五、结构化学.....	(147)
六、分子光谱及波谱学.....	(162)
七、量子化学.....	(179)
第四章 五十年来的中国分析化学梁树权 主编	
前 言.....	(186)
一、定性分析与定量分析.....	(188)
二、色谱法 (层析法)	(198)
三、电分析化学.....	(215)
四、原子光谱分析.....	(233)
五、其他.....	(239)

第五章 中国高分子科学的发展王葆仁 主编	
前 言.....	(244)
一、高分子合成.....	(246)
二、高分子化学反应.....	(266)
三、高分子物理化学.....	(278)
四、高分子物理.....	(296)
结束语.....	(312)
第六章 五十年来的中国放射化学杨承宗 主编	
前 言.....	(313)
一、核燃料循环.....	(315)
二、锕系元素化学.....	(317)
三、放射性核素的生产.....	(317)
四、核化学.....	(318)
五、活化分析.....	(319)
六、放射性废液的处理和利用.....	(321)
七、放射性核素的测定.....	(322)
八、辐射化学.....	(322)
九、稳定核素的研究和制备.....	(323)
第七章 中国化学教育的发展陈光旭 主编	
一、中华人民共和国成立以前的化学教育.....	(327)
二、中华人民共和国成立以后的化学教育.....	(332)
第八章 中国环境化学的进展	
前 言.....	(344)
一、环境分析化学.....	(344)
二、环境污染化学.....	(345)
三、污染物的化学治理技术.....	(348)

第一章 五十年来的中国无机化学

戴安邦 主编

前言

中国化学会于1932年成立后,曾对我国的无机化学研究进行过两次总结,第一次是在1942年,即中国化学会成立之后十年^[1].第二次是在1959年,即新中国成立之后十年^[2].

在化学会成立之前,无机化学发表的研究论文仅有数十篇,大多数为无机原料的分析和分离以及若干简单无机物的制备和定性的表征.至于无机化学的基础理论研究可以说是空白.

在新中国成立之前的十七年中,无机化学的研究虽然有了良好的开端,但在八年抗日战争和三年解放战争期间,和其它学科一样亦遭受严重的挫折.

新中国成立之后,科学研究受到党和政府的重视,1956年制定了十二年科学技术发展规划,有力地促进了各门科学的迅速发展.无机化学研究不再以无机原料的分析和定性测定为能事,而转入对无机化合物进行较有系统的定量的和基础理论的研究.在无机合成、配位化学和稀有元素化学三个方面发表的研究论文即有340余篇,其中一些已达一般的国际水平.在1963年制定的十年科学技术发展规划公布实施后,无机化学和其它学科一样有了更加迅速的发展.不幸未及三年,即遭十年动乱,使科学研究几乎全部陷于瘫痪状态,致使无机化学科研水平与国际的差距又拉大了.1976年粉碎了“四人帮”,次年,举行了全国自然科学学科规划会议,科学的春天又回到祖国大地,科学研究又呈欣欣向荣的景象.1982年为我会成立五十周年,回顾过去的研究工作,虽然两经挫折,但总的趋势仍是不断前进,并取得一定的成就.下面将无机化学研究所取得的成果分七个部分摘录,即无机合成、主族和副族元素化学、稀土化学、同位素化学、配位化学、物理无机化学和盐湖化学.

(戴安邦)

参 考 文 献

- [1] 戴安邦,化学(中国化学会十周年纪念刊),8,6(1944).
- [2] 张青莲、徐光宪、刘静宜、顾翼东、梁树权,《十年来的中国科学——化学》,第1—17页,科学出版社,1959年.

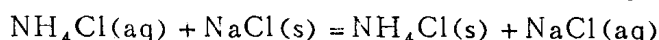
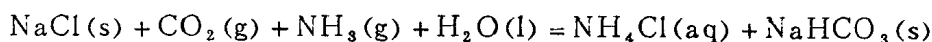
一、无 机 合 成

(一) 无 机 盐 工 业

我国的无机合成工作是以工业生产为先导的,首先,在本世纪二十年代初期,开始有了无机盐工业,在其中又以盐碱工业处于领先地位.在1921年我国杰出的化学家兼化

学工程师侯德榜^[1]应聘,与实业家范旭东合作,从事建设当时为亚洲第一大碱厂的天津塘沽永利制碱厂(现天津碱厂),接着于1922年又创办了黄海化学工业社,开创了我国独立自主化学工业的新纪元。

侯德榜精湛地运用和发展了苏尔维制碱法。1932年他在美国编写了《制碱》(Manufacture of Soda)英文专著,首次把苏尔维法制碱的秘密公布于世。这是当时世界上唯一的制碱工业的权威性著作。在1942年侯德榜又研究成功了“侯氏碱法”^[2],把苏尔维碱与哈伯合成氨创造性地组合在一起,成为联合企业:



为我国的联碱工业的发展做出了重大贡献。我国在1953年对侯氏法进行了生产规模的设计,1964年由国家科委进行了技术鉴定,此后联碱工艺在我国得到了推广。

在三十年代中期,永利化学工业公司在南京建立了永利宁厂,开始了我国的合成氨化肥工业。但在解放前,由于日本帝国主义的侵略、战争和国民党的腐败统治,造成了百业俱废的局面,无机盐工业也不例外,它的真正健康的发展是新中国建立以后的事。

建国三十多年来,我国的无机盐工业获得了快速的发展。到目前为止,除了造酸、氯碱和肥料工业获得了大规模的发展之外,我国已能对五十多种元素的化合物进行不同规模的生产,品种达三百余种,产品总量达四百余万吨。有些重要无机化合物如过氧化物和超氧化物不仅已能满足国内需要,而且还运销国外。此外,在发展无机盐合成工作的同时,还发展了多种专门的合成技术和方法。

关于无机盐合成的研究工作,在1960年以前,偏重于制备方法的研究,在1960年以后逐渐发展了关于制备方法、合成物的性能、结构以及反应机理等方面的综合性研究。

(申泮文)

参 考 文 献

[1]高苏,化学通报,(5),461(1979)。

[2]侯德榜,《制碱学》,化学工业出版社(1959)。

(二) 化 学 试 剂

建国以前,我国没有化学试剂生产,各行业使用的化学试剂全部进口。建国初期,北京大学高崇熙教授率先在北京化学试剂研究所(现北京化工厂前身)开展了一系列化学试剂的生产,开始填补了空白。随后上海、天津也出现了一些小化学试剂厂家,以几乎是手工业作坊式的规模,生产一些规格不高的通用试剂。为适应科研、教学和工业生产对化学试剂数量和纯度不断增长的需求,我国于六十年代初在北京、上海、天津、西安、广州、成都、沈阳建立了七个试剂生产基地,还建立了具有一定规模的化学试剂研究所,例如,北京、上海、天津化学试剂研究所。现在累计生产化学试剂品种约7000种。

六十年代初由于半导体材料工业发展的需要,我国开始生产高纯试剂,研制了高纯

锗、硅、砷、磷、硼、镓等及其化合物。随着电子工业的发展，在六十年代末和七十年代初，我国试剂行业又开始了电子纯试剂和材料的研制和生产。近年来为配合大规模集成电路的需要，又发展了MOS试剂，现已能生产高纯分析试剂、电子工业高纯试剂和材料以及光电材料等约150余种，这些材料和试剂纯度有的可达七个“9”，例如高纯 Al_2O_3 、 Sb_2S_3 等，我国生产的超高纯 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 和 NH_4OH 等在质量上均已达到了世界先进水平。

(申洋文)

(三) 晶体的合成和生长

晶体的合成和生长，在旧中国是空白领域，建国以来，随着科学技术发展的需要，逐步发展起来。建国初期，我国晶体生长工作者较重视应用。以后，为了适应晶体质量提高的需要，逐步开展了晶体生长过程的理论研究。例如，联系晶体的外观和内部缺陷，对温场、液流和固液界面结构等进行了热力学和动力学分析；使用光学、电子显微镜和X光形貌学等手段进行品质鉴定的观察、测试和验证；根据相图相变理论^[1]或用正交试验法^[2]，寻找晶体生长熔体或溶液的最佳成分。这些研究使我国晶体生长水平提高了一大步，从而制得了高质量、高水平的晶体。例如，已能稳定重复地生长出大块透明的氟云母晶体，曾获得边长33厘米的巨大晶片；成功地生长了12公斤重的人工水晶^[3]、 $\varnothing 180$ 毫米的光学质量的 CaF_2 大晶体^[4]、高效率 and 光学均匀性好的YAG^[5]、YAP激光晶体及比它们效率更高的双掺晶体、优质的 LiNbO_3 ^[6]和 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 等激光应用晶体，供彩色电视机声表面波滤波器需用的大直径 LiNbO_3 ($\varnothing 80-100$ 毫米)等等。

当前我国在各种晶体生长方法和技术上已接近于国际水平。在熔体提拉法中，不但用了国际上常用的许多方法，还提出了一些新方法，例如聚片多畴 LiNbO_3 单晶的生长^[7]，可提高它的激光倍频效率；导模法^[8]生长各种单晶也各具特色。在坩埚下降法中，既可生长大至 $\varnothing 300$ 的 NaI(Tl) 单晶，也可以一炉多晶(8—9)个地生产。在导向温梯法中^[9]，已成功地生长了质量大大超过提拉法的白宝石大单晶，给制备大块完整的 Si 单晶薄膜提供了良好的基片。在生长磁泡基片所需的高完整GGG(钆镓石榴石)晶体^[10]的基础上，还开展了掺质的GGG晶体^[11]的研究。在溶液法(包括常温水溶液法、水热法和熔盐法)方面，在全面测定溶解度和相变的基础研究上，得到 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶^[12]的最佳生长条件，并制得了达到国际水平的优质大块单晶。

上述人工晶体中，不少不仅已大量生产，供国内使用，而且已销售国外。我国设计和研制成功的程序控温和升温、降温电子学仪器大大支持和提高了全国晶体生长的工作和水平。最近小批量生产的自动控径单晶炉也发挥了作用。

在新晶体材料的探索方面，由物理化学和晶体化学理论出发，我国已经提出了多种新的晶体材料，其中已经成功地合成和生长的单晶有激光工作晶体的磷酸盐系^[13]、钨酸盐系^[14]、硼酸盐系^[15]、以及非线性光学晶体^[16]、硼氧环化合物、磺基水杨酸钠^[17]和 $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$ ^[18]等晶体。有的单晶如铈酸钡钠(BNN)、 TeO_2 声光晶体、五磷酸钕大单晶(Ndpp)等都达到了国际先进水平。由于固体电池的应用日益受到重视，具有快离子导电的固体电解质新材料探索和单晶生长^[19]也正在蓬勃开展。此外，磁性材

料和单晶、超导体、声光材料^[20]、超硬材料^[21]和它们的单晶,以及太阳能应用的光电转变单晶薄膜材料^[22],也都在探索和研究中。

为了开展学术交流,曾先后召开过五次全国晶体生长和材料会议。1979年在苏州召开的会议,与会论文多达265篇,充分显示了我国丰硕的成果。近几年来,我国晶体工作者还曾多次参加国际晶体生长会议,宣读的论文和带去的展品曾引起国外同行的重视。1982年10月中旬在北京召开了第六届全国晶体生长和材料学术会议,水平又有了提高。

(申泮文 吴乾章)

参 考 文 献

- [1] (a) 唐棣生、梁敬魁、石庭俊等,物理学报,28(1),62(1979)。
(b) 经仲智,化学通报,(1),59,(2),123(1976)。
- [2] 何崇藩、林友义等,全国晶体生长会议论文摘要,B册,74(1979)。
- [8] 707厂水晶车间,同上,C册,31;阎以敏、华大辰、孙荣传等,同上,33(1979)。
- [4] 于长江、姜国经,同上,C册,11(1979)。
- [5] 何庆云,同上,A册,1;马笑山、沈雅芳、朱汝德,同上,A册,2;翟清永、梁泽荣、张生秀等,同上,A册,5;李敢生、洪远珍、陈天彬等,同上,A册,6(1979)。
- [6] 施仲坚、翁文生、刘金龙等,声学学报,2(2),134(1980)。
- [7] 闵乃本,全国调制晶体会议论文摘要,4(1981)。
- [8] 张绶庆、唐连安、王文等,硅酸盐学报,8(2),121(1980)。
- [9] 崔凤柱、周永宝、乔景文等,同上,8(2)109(1980)。
- [10] 张乐溥、刘琳、白迺志等,同上,8(2),114(1980)。
- [11] 张乐溥、黄学琨、刘海润等,同上,8(8),207(1980)。
- [12] (a) 中国科学院物理研究所碘酸锂组,物理,(1),28(1972);(b) 同上,物理学报,24,91(1975)。
- [13] 张顺兴、谢燕燕、金继华等,硅酸盐学报,10(2),212(1982)。
- [14] 天津硅酸盐研究所,全国晶体生长会议论文摘要,A册,51(1979)。
- [15] 魏景谦、袁多荣,同上,B册,28(1979)。
- [16] 陈长章、高冬寿、陈创天,同上,B册,107(1979)。
- [17] 苏根博、岑征东、连庭尝,同上,B册,32(1979)。
- [18] 李永津、李广灿、千金子等,同上,B册,100(1979)。
- [19] 肖超亮、毕建清、王昌庆等,硅酸盐学报,8(4)385(1980)。
- [20] 何崇藩、林友义、苏伟堂等,同上,9(8),285(1981)。
- [21] 沈主同、孙帼显、王莉君等,同上,10(2),204(1982)。
- [22] 李家民,全国晶体生长会议论文摘要,C册,106(1979)。

(四) 氟化物、氧化物和金属氢化物

五十年代初期在氟化物合成研究方面已有关于氟化钠、氟硅酸钠、氟硅酸、氟铝酸钠(冰晶石)、三氟化硼等的报道,武汉大学化学系于1959年建立了氟化学研究室^[1],进行了关于单质氟氢氟酸、二氟化钴的合成研究。但由于十年动乱的影响,工作未能继续。最近上海试剂三厂报道了三氟乙酸铬的合成工作^[2]。

武汉大学于1959年报道了光谱纯氧化银、硫酸银、氧化镍等的合成。兰州大学于1964年报道了高纯氧化铍的合成工作。关于高能氧化物如过氧化钠、超氧化钠和超氧化钾,我国已能批量生产^[3,4]。

我国金属氢化物的合成研究,是1957年在南开大学化学系开始的^[5],一直延续未断,现已初步形成科研集体。1959年报道了氢化锂与氢化铝锂的研制工作。最近又研究成功了氢化铝锂的新合成路线。南开大学化工厂现已小批量生产系列氢化物,包括氢化锂、氢化钙、氢化钠(油液分散)、氢化铝锂等。

南开大学除了离子型氢化物的研究工作外,近两年来还开始了过渡金属合金氢化物的研究工作^[6],这些氢化物都是可逆的储氢材料,与未来氢能源的直接利用有关.他们不用高纯金属熔炼的合金为原料,而是从混合金属盐开始,用各种不同类型简单化学反应,如共沉淀,水解、非水溶液置换、金属热还原等方法,然后还原氢化,合成了成本较低与活性较高的合金粉末,简化了合金氢化物的合成手续,合成了多种氢化物如 LaNi_5H_6 , $\text{LaNi}_4\text{CuH}_6$, TiFeH_2 , $(\text{MgH}_2 + \text{MgCu}_2)$ 等.他们还利用 LaNi_4Cu 和 TiNi 等作为镍氢可逆二次电池的吸氢负极,取得了成功.现在他们正在从事由钛铁矿直接合成 TiFe 的工作.

中国科学院物理研究所于1980年制得高含氢量的亚稳态氢化物 $\text{LaNi}_4\text{FeH}_{8.5}$.冶金工业部包头冶金研究所和有色金属研究院详细研究了 LaNi_5 的制备条件和储氢性能.包头冶金研究所以 LaNi_5 的氢化物为氢源,成功地开出了氢燃料汽车.

(申泮文)

参 考 文 献

- [1] 钟兴厚, 武汉大学学报, (5), 118、122 (1959), (9) 119、120 (1959).
- [2] 马志伟, 化学试剂, (5), 60 (1979).
- [3] 韩超吉, 化学世界, 6 (5), 19 (1951).
- [4] 唐潮, 化学通报 (7), 57 (1957).
- [5] 南开大学氢化物小组, 化学通报, (10), 13 (1959).
- [6] 申泮文、汪根时等, 高等学校化学学报, 1 (2), 109 (1980).

(五) 特 殊 合 成 技 术

为实现第一个十二年科学规划中有关静压合成与相变方面的研究内容和满足对工业金刚石需用量增长的要求,我国在1958年由中国科学院物理研究所、在1961年由一机部通用机械研究所(后来还有郑州磨料磨削磨具研究所参加)和地质部地质科学院(该院从事这方面工作的人员和装置后来转到建材部人工晶体所)组成了人造金刚石研究小组,各自开展了静态超高压高温设备的研制和相应技术的研究.1963年在我国首批成功地进行了人造金刚石的实验,在实验室里获得了磨料级人造金刚石^[1,2].在1964年到1965年,还在实验中生长出1—3.5毫米的较大单晶人造金刚石和合成出人造立方氮化硼晶体^[3].此后一些所、校单位也相继合成出了金刚石.从1965年开始,由北京人工晶体所和郑州磨料磨削磨具研究所分别采用二面顶和六面顶装置进行磨料级人造金刚石的中间试验.同期,中国科学院物理研究所采用四面顶装置进行小型推广生产.以后在全国逐步推广生产和使用人造金刚石工具,至1969年,我国磨料级人造金刚石已基本上能满足国内需要.1971年第一次全国人造金刚石经验交流会的召开标志着我国人造金刚石已达到一个新水平.

在新品种、大晶体生长和合成机理方面也取得了进展,在七十年代中国科学院上海硅酸盐研究所等单位在实验中可以生长出2—3毫米、质量较好的单晶金刚石,中国科学院物理所等单位在超高压下可烧结出 $\varnothing 2-6 \times 4-6$ 毫米的多晶金刚石,目前最大尺寸可达 $\varnothing 12$ 毫米左右.1975年北京工人晶体所研制成功了高温抗氧化的黑色(含硼)金刚石,比普通磨料级人造金刚石抗氧化温度高250℃以上.近几年为适应红外技术发

展的需要, 该所还研制成功热压红外多晶材料(其中 MgF_2 多晶最大尺寸达 $\varnothing 250$ 毫米), 以及透明、不裂、尺寸达 $\varnothing 160 \times 60$ 毫米的热锻多晶材料. 四川立方氮化硼协作组^[4]、郑州磨料磨削磨具研究所等单位还进行了立方氮化硼的合成和投产工作.

中国科学院化工冶金所在1976年用等离子技术完成了气相氧化物制钛白的工作^[5]. 南京大学于1980年用等离子体辉光放电法使 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 分解在衬底材料上制成了非晶硅薄膜^[6].

冶金工业部包头冶金研究所用电弧悬浮区熔炉研制了 LaB_6 单晶的生长.

南京大学和吉林大学用水热合成法进行了分子筛的合成工作^[7].

中国科学院化工冶金所^[8]从五十年代即开展用湿法冶金高压氢还原法制取金属粉末和复合金属粉末的研究工作, 用此法制备的 Co 、 Ni 、 Cu 等金属粉末已进行批量生产. 七十年代初期该所又用此法制成了二十多种涂料粉末复合金属, 填补了国内空白, 有的已批量生产.

(申泮文 沈主同)

参 考 文 献

- [1] (a) 胡恩良、(b) 何寿安、沈主同等, (c) 沈主同、何寿安等, 全国第二届晶体生长学术会议论文摘要集, 下集, 中国物理学会, 213—225 (1964).
- [2] 何寿安、沈主同等, 物理学报, 26 (2), 100 (1977).
- [3] 沈主同, 《晶体生长》, 张克从、张乐惠主编, 第十章人造金刚石, 第635页, 科学出版社 (1981).
- [4] 四川省立方氮化硼协作组, 物理学报, 25 (1), 1 (1976).
- [5] 中国科学院北京化工冶金研究所, 化学通报, (6), 14 (1976).
- [6] 陈坤基、何宇亮、杜家方, 半导体学报, 1 (3), 179 (1980).
- [7] 徐如人等, 高等学校化学学报, 1 (1), 1, (2), 39 (1980).
- [8] 舒代萱等, 金属学报, (4), 403 (1981).

二、主族和副族元素

本部分的主族和副族元素, 不包括稀土和放射性元素以及同位素. 它们的化合物也不包括配位化合物和有机金属化合物. 它们的化合物的合成和物理化学另有论述, 这里主要总结它们的化合物的性质和反应方面, 属于本范围的研究报告, 绝大多数是建国以来的工作, 现已收集到的文献至少有三百多篇, 其中属于生产技术的居多, 属于基础研究的较少. 兹就其中最早的或是系统的和较有意义的研究, 分别加以扼要的叙述.

(一) 主 族 元 素

热分析法近年来有广泛的发展, 在无机化学方面能用以了解化合物的分解产物以及化合物间的反应情况. 通过热谱分析研究, 了解到硫酸铍和硫酸钠在高温下发生多次的多晶转变和相互作用, 是国内运用热分析法最早的工作^[1], 通过热重、差热、红外等方法结合碱式氧化镁的制备和碳酸镁的物理化学性质研究, 注意到了 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 应是 $3\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 应是 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[2]. Cu , Co , Ni 的铍氟酸盐水合物, 虽与相应的硫酸盐水合物属于同晶异构, 但由于中心元素的氧化值不同, 其极化能力不同, 所以在差热分

析及热量分析中的表现有差异。在400℃以下,前者是简单可逆脱水,而后者是不可逆的^[3]。

酒石酸钙溶于碱性溶液中,所成溶液会胶凝。胶凝时间因碱度不同而有一最低值。胶凝静置,则逐渐晶化,产生针状结晶,为碱式酒石酸钙^[4]。

随着催化剂研究的发展,沸石分子筛的合成及性能研究是近年来非常活跃的领域,例如,ZSM-5沸石分子筛,它对烷基化、异构化、歧化选择裂化和甲醇合成汽油等反应具有独特的催化性能。过去认为有机胺是合成ZSM-5沸石分子筛的必不可少的原料,目前已研究成功不用有机胺类、醇类及其它有机试剂和含氮化合物,而直接用水玻璃、硫酸铝、硫酸合成ZSM-5沸石分子筛,并证明此合成方法完全适用于工业生产^[5]。在二乙醇胺-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系统中,可以生成最大尺寸为50×50×120μ、形状规则、透明完美的大单晶,可供X射线晶体结构分析及扩散性质的研究之用^[6]。在沸石分子筛生成机理与晶体生长中一个重要的关键问题是沸石分子筛的晶核如何形成。核的形成条件、结构和互变性能直接影响分子筛的生成、晶体生长以及杂晶的存在与消除,这是目前国际上分子筛化学界关注的问题之一,我国曾用固体宽谱Na²³-核磁共振法研究沸石结构导向剂溶胶与凝胶固相中晶核的生成问题。现在又首次应用电子衍射法直接检测与研究硅铝酸盐溶液中晶核的形成,并为液相分子筛成核的研究提供了一个有效的方法^[7]。

锑是我国的丰产元素,有关该方面的化合物性质及反应研究也比较多,但方向比较分散。

锑的三种无定形硫化物在250℃以内的差热效应,解释了Sb₂S₅和Sb₂S₄在160℃附近产生放热的析硫作用,在220℃附近产生无定形Sb₂S₃的晶化作用^[8]。Sb₂S₃及PbS的多晶薄膜具有某些光电导性,这些性质与膜的结构相联系,并证实了膜中存在的晶粒间的势垒对光电导性起着重要的作用^[9,10]。

九水硫代锑酸钠和九水硫代亚锑酸钠是制取Sb₂S₃和Sb₂S₅等化合物的原料。应用热分析法、X射线衍射法、溶解热的测定和吸收光谱等方法,研究了加热过程中的变化和它的特征吸收波长,探索其结构以及加热反应的历程^[11,12]。又研究了九水硒代锑酸钠的反应性质并与硫化盐比较,借以了解三元盐类复杂阴离子配位体随元素周期的变化引起稳定性的变化规律^[13]。

氯化铯与三氯化锑在冰醋酸中形成复盐,初步确定其组成为7CsCl·5SbCl₃和3CsCl·2SbCl₃,从它们在冰醋酸和9.965N HCl中的稳定性和热重分析、显微结晶观察,指出这二种复盐的性质显然不同^[14]。对石墨-SbCl₃层间化合物的制备和性质研究,发现其电导率最高介于Cu和Al之间,约4.4×10⁵欧姆·厘米⁻¹,是近年来引人注目的新型导电材料^[15]。

含锑的有机化合物研究曾引起了注意。锑和双焦没食子酚、二羟基荧光黄、磷二酚等形成锑氧固体配合物结晶,并进一步研究了化学结构等^[16-18]。锑的氨基酸螯合物或巯基取代的氨基酸螯合物有显著抑制动物肿瘤的作用^[19,20]。

有关硒的化合物性质的基础研究方面也有若干报道。除了硒代锑酸钠的稳定研究外^[13],铜、锌、镉、钴、镍和锰形成二价金属含结晶水的硒酸盐M^{II}SeO₄·xH₂O (x=2-6),而在不同温度下,吸附苯胺后形成M^{II}SeO₄·2C₆H₅NH₂;其中仅有

硒酸锰不和苯胺作用^[21]。有关亚硒酸钽的研究,列入副族元素项下。

单纯卤化物的研究工作很少。测定了 I_2 在0—3M HBr酸中在15—45℃时的溶解度,它们几乎成直线关系,并计算了在不同温度下HBr- I_2 的平衡常数^[22]。

惰性气体化合物方面的基础研究尚无报道。

(二) 副 族 元 素

30年代中已开始了磷酸钛沉淀的研究^[23],后来对偏钛酸平衡甚为注意。60年代后合成了五种稀土钛酸盐,对于它们的若干物理化学性质的测定进行了一些工作^[24]。从熔盐中电解四氯化钛制取金属钛是一种有前途的方法。原来用钼和石墨作阴极,由于钼强烈的腐蚀而干扰了阴极极化曲线的测定,改用铂阴极后,测定了四氯化钛的极化曲线,并提出了四氯化钛的电解还原机理^[25]。

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 与 H_3PO_4 以摩尔比为3.84,在1N HCl溶液中,能析出较好的磷酸锆沉淀。磷酸锆是一种耐高温、耐辐射的无机离子交换剂,并对离子交换速度进行了测定^[26]。在均匀的含锆溶液中用 α -甲氧基苯乙酸或N-亚硝基苯胺在酸性介质中能形成不溶性碱式 α -甲氧基苯乙酸锆和N-亚硝基苯胺锆白色晶形,测定其组成为 $Zr(C_6H_5N_2O_2)_4$,可用于重量法测定锆^[27,28]。

钒(III)的无水卤化物制备研究虽多,但制备较难和性质不稳定的水合卤化物研究则不多。将 V_2O_3 溶于相应氢卤酸,然后蒸发、结晶并在真空中干燥,得 $VF_3 \cdot 3H_2O$, $VCl_3 \cdot 6H_2O$, $VBr_3 \cdot 6H_2O$, $VI_3 \cdot 6H_2O$;应用真空及 N_2 气氛下示差热导测定了热分解过程中中间产物的化学组成,从而确定了它们对热稳定性的基本规律。这类水合盐的热分解基本过程为:水合盐的分解脱水与高温水解反应同时进行,其热解中间产物具有突出的化学稳定性,几乎不与强酸、强碱、强氧化剂相作用^[29]。

铌酸锶铈单晶具有优良的电光性质,但它在室温下为亚稳相;用提拉法采取大温度梯度生长、较快地降温以避免分解等措施,获得了具有电光性的单晶^[30]。铌常以微溶性铌酸钠回收,但常随NaOH及NaCl的浓度而改变,测得了有着 $\log \{ [Nb_6O_{19}]^{-8} \} \times 10^{-6} \} = -a \log \{ [Na^+]_{总} \times 100 \} + b$ 的关系式, a 从3.0到2.0, b 从4.7到3.2^[31]。

用碘酸作沉淀剂在适当条件下,可得组成相应于 $2TaO_2 \cdot IO_3 \cdot HIO_3$ 沉淀,可用以测定钽,改进了前人的方法^[32]。此外亚硒酸在酒石酸、单酸溶液中也能定量地沉淀钽,组成为 $Ta_2O_5 \cdot SeO_3 \cdot 2H_2O$ ^[33]。

三价铬离子的水解聚合作用,是典型的缓慢聚合反应,以“根加节”机理为基础,测定了有关络合常数^[34]。

钨酸沉淀的质量及得率的研究,国内在1950年已开始。为使含铁、硅、钠量降低到万分之一以下,使用了铵复盐结晶及盐酸分解法,但沉淀杂有胶状钨酸^[35],对于制备拉丝的钨粉原料甚为不利。为避免胶状钨酸形成,采用均相沉淀的方法,即在盐酸或草酸离子的含钨络阴离子溶液中,任其缓慢分解,以析出粉状黄钨酸^[36]。

作为酸化剂, HCl 及 H_2SO_4 能生成粉状黄色钨酸,而 HNO_3 和 $HClO_4$ 则不能^[37]。用 H_2SO_4 进行较大量操作时,也得到流动性好的粉状黄钨酸,但硫酸离子不易洗除^[38]。

钨酸盐溶液的逐步酸化, 开始为快速的聚合过程, 成为仲钨酸离子, 用水合 Na_2SO_4 相转变点降低法定为 $[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{-10}$ [39]。当进一步转化为偏钨酸离子时, 则为缓慢过程, 并且在一般情况下不易得到偏钨酸盐。但是通过电解法可制得安定的偏钨酸盐, 进一步制得了稳定的偏钨酸, 从而得到了满意的结果 [40]。以上电解反应是均匀的缓慢酸化, 避免了局部反应生成 φ -偏钨酸离子。近年来国际上工业生产偏钨酸及其盐时, 也见有采用电解法的专利报道。

为了证明粉状黄钨酸不是从仲钨酸离子转为偏钨酸离子的中间加合物, 运用倒加法, 即是把钨酸钠溶液缓慢加入稀硝酸的方法, 制得了容易过滤及洗涤的粉状白钨酸。该粉状白钨酸可用以直接制备钨磷酸及其它杂多钨酸盐 [41]。

FeWO_4 , FePO_4 , Ag_2WO_4 , CuWO_4 都是 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂, 在1936年已有研究 [42]。从钨磷酸水溶液与各种有机溶剂的相平衡研究中 [43], 注意到它能与多种醚类、酯类形成加合物相。有些钨磷酸盐可溶于醇类、醚类中 [44]。有些钨磷酸盐可以从水溶液中制得晶体 [45]。但钨磷酸的稀土化合物只能从丙酮溶液中制成晶体, 所以认为它是络合盐, 其铈的化合物为 $\text{NdH}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]_2 \cdot 47\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [46]。

单独的黄钼酸在硝酸中析出非常缓慢, 若在硝酸中加入少量盐酸, 黄钼酸析出速度要快得多。其沉淀机理与均相沉淀黄钨酸近似 [47]。钼与硫脲生成 $\text{Mo}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}_3$, 用X-射线衍射法研究了晶体结构, 发现它具有三次轴的对称性, 而整个晶体为层结构 [48]。

草酸、草酸根五氨合钴(III)-草酸-水体系的系列研究中指出, 用“湿固相法”在 40°C 及 50°C 温度范围内只以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_4] \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 固相存在, 改变草酸浓度和温度等条件, 在显微镜下观察看到晶体形状颇为一致, 从而否定了过去认为还有其它四种络合盐, 实际上是混晶, 不形成定组成化合物 [49]。

根据文献所载而加以推敲, 取得了合成亚硝酸三(乙二胺)合镍的条件, 它是顺磁性的无机高聚物, 并研究了它的溶解度、比重、介电常数、热分解曲线和吸收光谱等性质 [50]。

铂族元素的研究, 只是近年来的工作, 但已有很多成就。硫化钠与氯铂(II)酸反应可直接定量沉淀钯, 从硫化钠系以水解产生的 SH^- 根参与反应以及铂族金属氯离子几何构型的差异出发, 解释了用硫化钠直接定量沉淀钯及与铀、铼、铂分离以及反应机理 [51]。顺- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的抗癌效应在于其和癌细胞中DNA相作用。为了弄清它们的作用方式, 测定了形成络合物的组成, 一级二级表观生成常数及络合反应初速, 讨论了顺- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和DNA的可能作用方式 [52]。此外合成了几种含氮配位的一价铂烷基化合物, 并进行了物理化学性质的测定 [53]。

氯化亚铜不溶于水, 而溶于盐酸溶液中。它也不溶于无水乙醇, 但通入 HCl 气后也可溶解, 溶解度与 HCl 几乎呈直线关系。这是非水溶液中的络合平衡研究 [54]。碱式碳酸铜沉淀, 初呈凝胶性状, 继而形成晶核再行成长, 这是关于多碱研究的开始 [55]。以后还曾研究酒石酸铜晶体, 随析出条件不同, 得到二种晶体, 其组分相一致, 而晶形的外观、溶解度和密度各不相同 [56]。

碘化镉在轻水与重水中 25°C 时的溶解度有显著的差异, 从 H_2O , HDO 到 D_2O 中逐步降低, 用最小二乘法处理溶解度数据, 得到了两个经验式, 可用以计算碘化镉在轻